

**DAMPING WATERLESS PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE****Publication number:** JP9146264**Publication date:** 1997-06-06**Inventor:** HIRANO TSUMORU; INNO NORIBUMI**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD**Classification:**

- international: B41C1/055; B41N1/14; G03F7/00; G03F7/004;  
G03F7/027; G03F7/028; B41C1/055; B41N1/12;  
G03F7/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/028; (IPC1-  
7): G03F7/00; B41C1/055; B41N1/14; G03F7/004;  
G03F7/027; G03F7/028

- european:

**Application number:** JP19950307532 19951127**Priority number(s):** JP19950307532 19951127[Report a data error here](#)**Abstract of JP9146264**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable heat-mode recording with laser light and to improve scratching resistance and reproducibility for an image. **SOLUTION:** A photo-thermal converting layer and a silicone rubber layer are successively formed in this order on a supporting body. The photo-thermal converting layer contains a compd. which converts laser light into heat, a polymer compd. having a film forming function, a photopolymn. initiator, and a photopolymerizable ethylene-type unsatd. monomer, oligomer or macromonomer. After the silicone rubber layer is formed, the whole surface is exposed to energy rays to cause the reaction of the photothermal converting layer and the silicone rubber layer.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-146264

(43)公開日 平成9年(1997)6月6日

(51)Int.Cl*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/00	5 0 4		C 0 3 F 7/00	5 0 4
B 4 1 C 1/055	5 0 1		B 4 1 C 1/055	5 0 1
B 4 1 N 1/14			B 4 1 N 1/14	
G 0 3 F 7/004	5 2 2		C 0 3 F 7/004	5 2 2
7/027	5 1 1		7/027	5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-307532	(71)出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成7年(1995)11月27日	(72)発明者	平野 積 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フィルム株式会社内
		(72)発明者	因埜 紀文 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フィルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 湿し水不要平版印刷原版

## (57)【要約】

【課題】 本発明はレーザー光によるヒートモード記録可能で耐傷性および画像再現性良好な湿し水不要印刷原版を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、レーザー光を熱に変換する化合物、フィルム形成能を有する高分子化合物、光重合開始剤および光重合可能なエチレン性不飽和モノマー、オリゴマーまたはマクロモノマーを含有する光熱変換層並びにシリコーンゴム層をこの順に積層し、該シリコーンゴム層形成後にエネルギー線による全面露光を施すことにより光熱変換層とシリコーンゴム層とを反応させたレーザー感光性湿し水不要平版印刷原版。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、レーザー光を熱に変換する化合物、フィルム形成能を有する高分子化合物、光重合開始剤および光重合可能なエチレン性不飽和モノマー、オリゴマーまたはマクロモノマーを含有する光熱変換層並びにシリコーンゴム層をこの順に積層し、該シリコーンゴム層形成後にエネルギー線による全面露光を施すことにより光熱変換層とシリコーンゴム層とを反応させたことを特徴とするレーザー感光性湿し水不要平版印刷原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、湿し水不要平版印刷版（以下、水なし平版と称す）を作成する為の平版印刷原版に関し、特にレーザー光によるヒートモード記録可能な湿し水不要平版印刷原版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の湿し水を必要とする印刷方式は湿し水とインキの微妙なバランスのコントロールが難しく、インキの乳化を起こしたり、湿し水にインキが混ざったりして、インキ濃度不良や地汚れを発生し、損紙の原因となるなど、大きな問題点を有していた。それに対して、水なし平版は湿し水を必要としないために数多くの利点を有する。このような湿し水を用いないで平版印刷を行うための水なし平版に関しては例えば、特公昭44-23042号、特公昭46-16044号、特公昭54-26923号、特公昭56-14976号、特公昭56-23150号、特公昭61-54222号、特開昭58-215411号、特開平2-16561号、特開平2-236550号等において種々のものが提案されている。その中でも支持体上に、プライマー層、光重合性光熱変換層およびシリコーンゴム層をこの順に塗設し、露光により、露光部の光重合性光熱変換層が重合硬化するとともに、シリコーンゴム層との接着力を強固にし、現像において未露光部のシリコーンゴム層のみを剥離し、画像部を形成する水なし平版が極めて優れた性能を有している。

【0003】一方、近年アリプレスシステムやイメージセッター、レーザープリンターなどの出力システムの急激な進歩によって、印刷画像をデジタルデータ化し、コンピューター・トウ・プレート、コンピューター・トウ・シリンダー等の新しい製版方法により、印刷版を得る方法提案されるようになり、これらの印刷システムのための新しいタイプの印刷材料が望まれ、開発が進められている。しかし、これらの技術は、従来の湿し水を用いて印刷する平版印刷版に関するものは多く提供されているが、水なし平版に関してはほとんど知られていないのが実状である。レーザー書き込みにより水なし平版を形成できる例としては、特公昭42-21879号公報、特開昭50-158405号公報、特開平6-55

723号公報、特開平6-186750号公報、米国特許5,353,705号公報および国際公開WO-9401280公報等が挙げられる。これ等にはカーボンブラック等のレーザー光吸収剤およびニトロセルロース等の自己酸化性のバインダーを含有した光熱変換層上にインキ反応性のシリコーンゴム層を設け、レーザー照射によりシリコーンゴム層の一部除去してインク付着性とし水なし印刷することが記載されている。しかし、これ等はシリコーンゴム層の除去をレーザー照射による光熱変換層のアブレーションにたよるために、細線の直線性および網点の真円性に乏しく、印刷画像としては不満足であり、その改良が強く望まれていた。また、これ等は光熱変換層とシリコーンゴム層との接着性が弱いため、刷版取り扱い時および印刷時に傷が入りやすく、その部分にインキが着肉し画像部となってしまう印刷版として致命的な欠点を有している。それを補うために、シリコーンゴム層にシランカップリング剤を添加することが記載されている公報もあるが、光熱変換層とシリコーンゴム層の接着力を高めるには不十分であり、耐傷性向上の効果も少ない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、レーザーによる書き込み可能で、画像再現性および耐傷性良好な湿し水不要平版印刷原版を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は銳意検討の結果、支持体上に、レーザー光を熱に変換する化合物、フィルム形成能を有する高分子化合物、光重合開始剤および光重合可能なエチレン性不飽和モノマー、オリゴマーまたはマクロモノマーを含有する光熱変換層並びにシリコーンゴム層をこの順に積層し、該シリコーンゴム層形成後にエネルギー線による全面露光を施すことにより光熱変換層とシリコーンゴム層とを反応させたことを特徴とするレーザー感光性湿し水不要平版印刷原版、およびその平版印刷原版にレーザー光を用いて像様露光し、露光部のシリコーンゴム層を破壊または光熱変換層とシリコーンゴム層との接着性を低下させる露光工程および露光部のシリコーンゴム層を除去する現像工程からなる水なし平版の製版方法によって本発明の目的を達成するに至った。

【0006】本発明においては、光熱変換層中の光重合可能なモノマーがエネルギー線露光により光重合し、光熱変換層を重合硬化させるとともに、シリコーンゴム層塗布時にシリコーンゴム層に結合した光重合性モノマーも含めて重合するためにシリコーンゴム層と光熱変換層が極めて強く結合する。画像再現性向上の原因は未だ明確ではないが、耐傷性の改良に関してはシリコーンゴム層と光熱変換層の接着性の向上によるものと考えている。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳しく説明する。本発明に用いられる光熱変換層は書き込みに使用されるレーザー光を熱に変換（光熱変換）する機能を有する層であり、少なくとも（1）少なくとも1個の光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー、オリゴマーまたはマクロモノマー、（2）光重合開始剤、（3）レーザー光を熱に変換する化合物および（4）フィルム形成能を有する高分子化合物を含む。

成分（1）：少なくとも1個の光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー、オリゴマーまたはマクロモノマー

本発明に用いることのできる上記モノマー、オリゴマーまたはマクロマーとしては、例えば、（A）アルコール類（例えば、エタノール、プロパノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、シクルヘキサノール、グリセリン、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール、ソルビトール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、 $\omega$ -メトキシポリエチレングリコール等）のアクリル酸またはメタクリル酸エステル（B）アミン類（例えば、エチルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、キシリレンジアミン、エタノールアミン、アニリン等）とアクリル酸グリジル、メタクリル酸グリジルまたはアリルグルシジルとの反応生成物、（C）カルボン酸類（例えば、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、酒石酸、クエン酸等）とアクリル酸グリジル、メタクリル酸グリジルまたはア

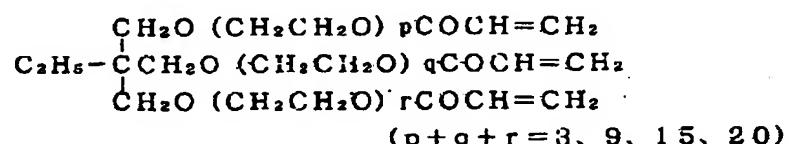
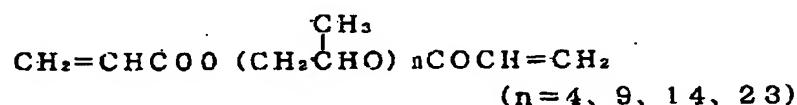
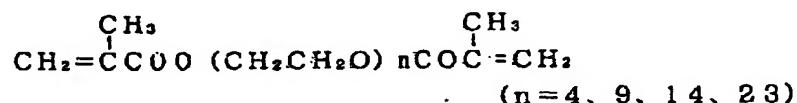
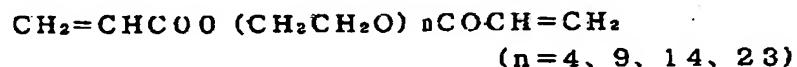
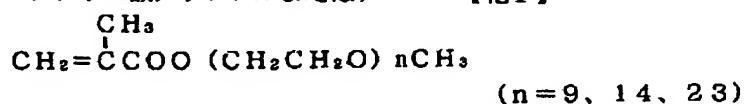
リルグルシジルとの反応生成物、

【0008】（D）アミド誘導体（例えば、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、 $\tau$ -ブチルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等）、などを挙げることができる

また、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート、米国特許第4、540、649号明細書に記載のN-メチロールアクリルアミド誘導体を挙げることができる。さらに、日本接着剤協会Vol. 20, No. 7、300～308ページ（1984年）等に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして記載されているもの、P. Dreyfuss & R.P. Quirk, Encycl. Polym. Sci. Eng., 7, 551 (1987), 化学工業、38, 56 (1987)、高分子加工、35, 262 (1986) 等に記載されているマクロマモノマーも使用することができる。ただし、これらに限定されるものではなく、多官能モノマーにおいて、不飽和基はアクリル、メタクリル、アリル、ビニル基等が混合して存在してもよい。また、これらは単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。本発明において用いられる有用なモノマーとしては、次のような例を挙げることができる。

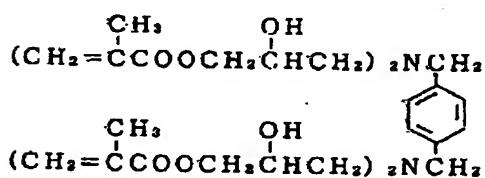
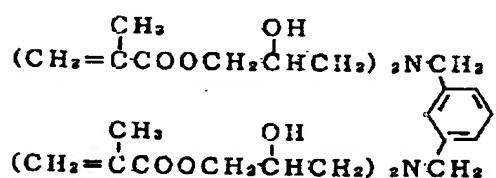
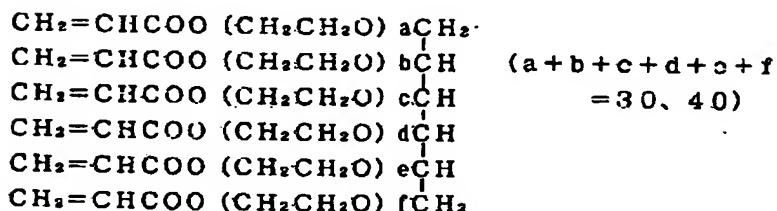
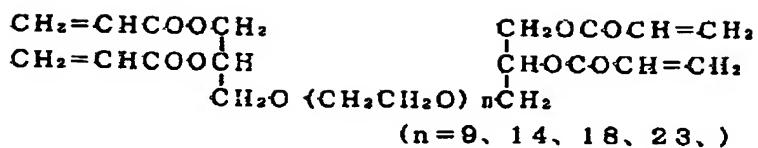
【0009】

【化1】



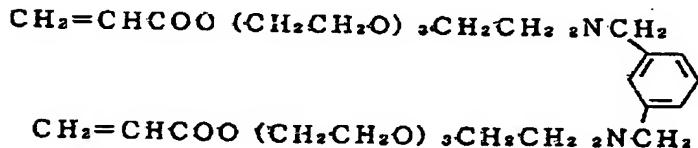
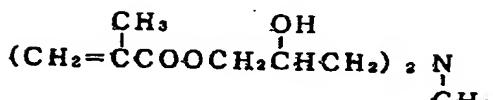
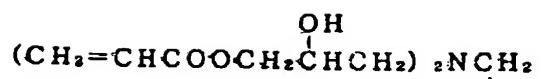
【0010】

【化2】



【0011】

【化3】



【0012】その使用量は光重合性光熱変換層の総固体分重量に対して、5重量%～60重量%、好ましくは10重量%～40重量%である。

#### 成分(2)：光重合開始剤

本発明に用いられる光重合開始剤の代表的な例として次のようなものをあげることができる。

a) ベンゾフェノン誘導体、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラー氏ケトン、キサントン、アンスロン、チオキサントン、アクリドン、2-クロロアクリドン、2-クロロ-N-n-ブチルアクリドン、2,4-ジエチルチオキサントン、フルオレノン等、b) ベンゾイン誘導体、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等、c) キノン類、例えば、p-ベンゾキノン、β-ナフトキノン、β-メチルアントラキノン等、d) アゾあるいはジアゾ化合物、例えば、2-アゾビスイソブチロニトリル、1-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、p-ジアゾベンジルエチルアニリン、コンゴーレッド等、e) ハロゲン化合物、例えば、四臭化炭素、臭化銀、α-クロロメチルナフタリン、トリハロメチル-s-トリアジン系化合物等、を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、組み合わせで用いてもよい。これらの光重合開始剤の添加量は全光熱変換層組成物に対して0.1～1.5重量%、好ましくは3～10重量%である。

#### 【0013】成分(3)：光を熱に変換する化合物（以

#### 下光熱変換剤と言う）

光熱変換剤としては、有機顔料としては酸性カーボンブラック、塩基性カーボンブラック、中性カーボンブラックなど各種カーボンブラック、分散性改良等のために表面修飾もしくは表面コートされた各種カーボンブラック、ニグロシン類、有機色素としては「赤外増感色素」（松岡著 Plenum Press, New York, NY (1990)）、米国特許4,833,124号、ヨーロッパ特許公開321,923、米国特許4,772,583号、米国特許4,942,141号、米国特許4,948,776号、米国特許4,948,777号、米国特許4,948,778号、米国特許4,950,639号、米国特許4,912,083、米国特許4,952,552号、米国特許5,023,229号などに記載の各種化合物、金属もしくは金属酸化物としてはアルミニウム、インジウムスズ酸化物、酸化タンクステン、酸化マンガン、酸化チタン等、この他にポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなども使用可能である。その使用量は光熱変換層の総固体分重量に対して、5重量%～50重量%、好ましくは8重量%～45重量%、より好ましくは10重量%～40重量%である。

#### 【0014】成分(4)：フィルム形成能を有する高分子化合物

光熱変換層に使用されるバインダーとしては、光熱変換材料を溶解もしくは分散する公知のバインダーが使用さ

れる。これらの例としてはニトロセルロース、エチルセルロースなどのセルロース、セルロース誘導体類、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの単独重合体および共重合体、ポリスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン系モノマーの単独重合体もしくは共重合体。イソブレン、スチレン-ブタジエンなどの各種合成ゴム類、ポリ酢酸ビニルなどのビニルエステル類の単独重合体および酢酸ビニル-塩化ビニルなどの共重合体、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネートなどの縮合系各種ポリマーおよび、「J. Imaging Sci., P59-64, 30(2), (1986) (Frechet ら)」や「Polymers in Electronics (Symposium Series, P11, 242, T. Davidson, Ed., ACS Washington, DC(1984) (Ito, Willson)」、「Microelectronic Engineering, P3-10, 13 (1991) (E. Reichmanis, L.F. Thompson)」に記載のいわゆる「化学增幅系」に使用されるバインダー等が使用可能である。その使用量は光熱変換層の総固形分重量に対して、20重量%～70重量%、好ましくは30重量%～60重量%、より好ましくは35重量%～50重量%である。

#### 【0015】その他の成分

その他の添加物が光熱変換層のレーザー記録感度を向上させたり、光熱変換層中の分散物の分散性を向上させたり、支持体やプライマー層などの隣接する層に対する密着性を向上させるなど種々の目的に応じて添加される。例えば、レーザー記録感度を向上させるために加熱により分解しガスを発生する公知の化合物を添加することが考えられる、この場合には光熱変換層の急激な体積膨張によりレーザー記録感度が向上できる。(これらの添加剤の例としては、アジドジカルボンアミド、スルフォニルヒドラジン、ジニトロソベンタメチレンテトラミンなどを使用することが出来る。)

また、加熱により分解し酸性化合物を生成する公知の化合物を添加剤として使用することが出来る。これらを化学增幅系のバインダーと併用することにより、光熱変換層の構成物質の分解温度を大きく低下させ、結果として

#### 組成物A :

(a) ジオルガノポリシロキサン  
(数平均分子量が3,000～40,000)

(b) 縮合型架橋剤

(c) 触媒

前記成分(a)のジオルガノポリシロキサンは、下記一般式で示されるような繰り返し単位を有するポリマーで、 $R_1$  および  $R_2$  は炭素数1～10アルキル基、炭素数2～10のアルケニル基(好ましくは、ビニル基)、炭素数6～20のアリール基であり、またその他の適当な置換基を有していても良い。一般的には  $R_1$  および  $R_2$  の60%以上がメチル基、あるいはハロゲン化ビニル基、ハロゲン化フェニル基などであるものが好ましい。

レーザー記録感度を向上させることが可能である。(これらの添加剤の例としては、各種のヨードニウム塩、スルフォニウム塩、フォスフォニウムトシレート、オキシムスルフォネート、ジカルボジイミドスルフォネート、トリアジンなどを使用することが出来る。)

【0016】光熱変換剤にカーボンブラックなどの顔料を用いた場合には、顔料の分散度がレーザー記録感度に影響を与えることがあり、各種の顔料分散剤を添加剤として使用される。接着性を向上させるために公知の密着改良剤(例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等)を添加しても良い。この他にも、塗布性を改良するための界面活性剤など必要に応じて各種の添加剤が使用される。また、熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えばハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ- $t$ -ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、 $t$ -ブチルカテコール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6- $t$ -ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6- $t$ -ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。本発明に用いる上記の光熱変換層組成物は、例えば、2-メトキシエタノール、2-メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールメチルエチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エタノール、メチルエチルケトン、シ、ン-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適当な溶剤の単独又はこれらの混合溶媒に溶解して、基板上に塗布される。その塗布重量は乾燥後の重量で0.05～1.0 g/m<sup>2</sup>の範囲が適当であり、好ましくは0.1～5 g/m<sup>2</sup>の範囲である。光熱変換層の膜厚は厚すぎるとレーザー記録感度の低下など好ましくない結果を与える。

【0017】本発明において用いられる架橋を行ったシリコーンゴム層は、下記組成物A(縮合型シリコーン)または組成物B(付加型シリコーン)を硬化して形成した皮膜である。

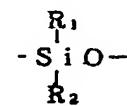
100重量部

3～70重量部

0.01～40重量部

#### 【0018】

#### 【化4】



【0019】このようなジオルガノポリシロキサンは両末端に水酸基を有するものを用いるのが好ましい。ま

た、前記成分(a)は、数平均分子量が3,000~40,000であり、より好ましくは、5,000~36,000である。成分(b)は縮合型のものであればいずれであってもよいが、次の一般式で示されるようなものが好ましい。

$R_1 m \cdot Si \cdot X^n$  (m+n=4, nは2以上)  
ここで $R_1$ は先に説明した $R_1$ と同じ意味であり、Xはつぎに示すような置換基である。

①  $C_1, Br, I$ などのハロゲン

② Hまたは $OH, -OCOR_3, -OR_3, -O-N$   
組成物B:

(d) 付加反応性官能基を有するジオルガノポリシロキサン

(数平均分子量が3,000~40,000) 100重量部

(e) オルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1~10重量部

(f) 付加触媒

$=C(R_4)R_5, -N(R_4)R_5$

などの有機置換基。ここで $R_3$ は炭素数1~10のアルキル基および炭素数6~20のアリール基、 $R_4, R_5$ は炭素数1~10のアルキル基を示す。成分(c)は錫、亜鉛、鉛、カルシウム、マンガンなどの金属カルボン酸塩、例えば、ラウリン酸ジブチル、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛など、あるいは塩化白金酸等のような公知の触媒があげられる。

【0020】

上記成分(d)の付加反応性官能基を有するジオルガノポリシロキサンとは、1分子中にケイ素原子に直接結合した炭素数2~10のアルケニル基(より好ましくはビニル基)を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン(数平均分子量が3,000~40,000)で、アルケニル基は分子量末端、中間にいずれにあってもよく、アルケニル基以外の有機基としては、置換もしくは非置換の炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基である。また、成分(d)には水酸基を微量有することも任意である。成分(d)は、数平均分子量が3,000~40,000であり、より好ましくは、5,000~36,000である。成分(e)としては、両末端水素基のポリジメチルシロキサン、 $\alpha, \omega$ -ジメチルポリシロキサン、両末端メチル基の(メチルシロキサン)(ジメチルシロキサン)共重合体、環状ポリメチルシロキサン、両末端トリメチルシリル基のポリメチルシロキサン、両末端トリメチルシリル基のジメチルシロキサン(メチルシロキサン)共重合体などが例示される。成分(f)としては、公知のものの中から任意に選ばれるが、特に白金系の化合物が望ましく、白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金などが例示される。これらの組成物の硬化速度を制御する目的で、テトラシクロ(メチルビニル)シロキサンなどのビニル基含有のオルガノポリシロキサン、炭素-炭素三重結合含有のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの架橋抑制剤を添加することも可能である。

【0021】なお、シリコーンゴム層には必要に応じて、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタンなどの無機物の微粉末、シランカップリング剤、チタネット系カップリング剤やアルミニウム系カップリング剤などの接着助剤や光重合開始剤を添加しても良い。本発明におけるシリコーンゴム層は、厚さが小さいとインキ反発性が低下し、傷が入りやすい等の問題点があり、厚さが大きい場

合、現像性が悪くなるという点から、厚みとしては0.5~5g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは1~3g/m<sup>2</sup>である。ここに説明した水なし平版において、シリコーンゴム層の上に更に種々のシリコーンゴム層を塗工しても良い。更に、シリコーンゴム層の表面保護のために、シリコーンゴム層上に透明なフィルム、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビリニデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、セロファン等をラミネートしたり、ポリマーのコーティングを施しても良い。これらのフィルムは延伸して用いても良い。また、表面にマット加工を施しても良いが、マット加工のないものの方が本発明では好ましい。

【0022】本発明のシリコーンゴム層塗布後に照射されるエネルギー線は450nmより短波長の光または電子線である。450nm以下の光の光源は特に限定されるものではないが、高圧水銀ランプ等が用いられる。また、電子線の照射機も特に限定されるものではないが、走査型、非走査型(カーテン法)等が用いられる。

【0023】本発明においては、記録に用いられるレーザー光エネルギーが、本発明の水なし平版の光熱変換層において吸収されて熱エネルギーに変換され、これに起因する、燃焼、融解、分解、気化、爆発等の反応および物理変化により、結果として光熱変換層とシリコーンゴム層間の密着性が低下する。本発明においては水なし平版を全面露光するのにレーザー光が使用される。使用されるレーザーはシリコーンゴム層が剥離除去されるのに十分な密着力の低下が起きたのに必要な露光量を与えるものであれば特に制限はなく、Arレーザー、炭酸ガスレーザーのごときガスレーザー、YAGレーザーのような固体レーザー、そして半導体レーザーなどが使用できる。通常出力が50mWクラス以上のレーザーが必要となる。保守性、価格などの実用的な面からは、半導体レーザーおよび半導体励起の固体レーザー(YAGレーザーなど)が好適に使用される。これらのレーザーの記録

波長は赤外線の波長領域であり、800 nmから1100 nmの発振波長を利用することが多い。シリコーンゴム層の表面保護のためのフィルムはレーザー露光する際にはそのままでも良いし、剥がした後に露光しても良い。

【0024】本発明の水なし平版は通常の印刷機にセットできる程度のたわみ性を有し、同時に印刷時にかかる荷重に耐えるものでなければならない。従って、代表的な基板としては、コート紙、アルミニウムのような金属板、ポリエチレンテレフタレートのようなプラスチックフィルム、ゴムあるいはそれらを複合させたものを挙げることができ、より好ましくはアルミニウム、アルミニウム含有（例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とのアルミニウムとの合金）合金およびプラスチックフィルムである。支持体の膜厚は25 μmから3 mm、好ましくは75 μmから500 μmが適当であるが、用いる支持体の種類と印刷条件により最適な厚さは変動する。一般には100 μmから300 μmが最も好ましい。

【0025】本発明においては、支持体と光熱変換層との間にプライマー層を設けることができる。本発明に用いられるプライマー層としては、基板と光熱変換層間の接着性向上や印刷特性向上のために種々のものを使用することができる。例えば、特開昭60-22903号公報に開示されているような種々の感光性ポリマーを感光性樹脂層を積層する前に露光して硬化せしめたもの、特開昭62-50760号公報に開示されているエポキシ樹脂を熱硬化せしめたもの、特開昭63-133151号公報に開示されているゼラチンを硬膜せしめたもの、更に特開平3-200965号公報に開示されているウレタン樹脂とシランカップリング剤を用いたものや特開平3-273248号公報に開示されているウレタン樹脂を用いたもの等を挙げることができる。この他、ゼラチンまたはカゼインを硬膜させたものも有効である。更に、プライマー層を柔軟化させる目的で、前記のプライマー層中に、ガラス転移温度が室温以下であるポリウレタン、ポリアミド、スチレン/ブタジエンゴム、カルボキシ変性スチレン/ブタジエンゴム、アクリロニトリル/ブタジエンゴム、カルボキシ変性アクリロニトリル/ブタジエンゴム、ポリイソブレン、アクリレートゴム、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等のポリマーを添加しても良い。その添加割合は任意であり、フィルム層を形成できる範囲内であれば、添加剤だけでプライマー層を形成しても良い。また、これらのプライマー層には前記の目的に沿って、染料、pH指示薬、焼き出し剤、光重合開始剤、接着助剤（例えば、重合性モノマー、ジアゾ樹脂、シランカップリング剤、チタネットカップリング剤やアルミニウムカップリング剤）、顔料、シリカ粉末や酸化チタン粉末等の添加物を

含有させることもできる。また、塗布後、露光によって硬化させることもできる。一般に、プライマー層の塗布量は乾燥重量で0.1～10 g/m<sup>2</sup>の範囲が適当であり、好ましくは0.3～8 g/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは0.5～5 g/m<sup>2</sup>である。

【0026】本発明において用いられる現像液としては水なし平版の現像液として公知のものが使用できるが、安全性の観点から、水または水を主成分とする水溶性有機溶剤の水溶液が好ましい。安全性および引火性等を考慮すると水溶性溶剤の濃度は40重量%未満が望ましい。公知のものとしては、例えば脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、”アイソパーE、H、G”（エッソ化学（株）製）あるいはガソリン、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、あるいはハロゲン化炭化水素（トリクロレン等）に下記の極性溶媒を添加したものや極性溶媒そのもの、例えば、

- ・アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール等）

- ・ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）

- ・エステル類（酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート等）

- ・その他（トリエチルfosfate、トリクロレジルfosfate等）

が挙げられる。また、上記有機溶剤系現像液に水を添加したり、上記有機溶剤を界面活性剤等を用いて水に可溶化したものや、更にその上にアルカリ剤（例えば、炭酸ナトリウム、ジエタノールアミン、水酸化ナトリウム等）を添加したものや単に水（水道水、純水、蒸留水等）等が挙げられる。

【0027】現像は、例えば上記のような現像液を含む現像用パッドで版面をこすったり、現像液を版面に注いだ後に水中にて現像ブラシでこするなど、公知の方法で行うことができる。現像液温は任意の温度で現像できるが、好ましくは10℃～50℃である。これにより画像部のインキ反撲層が除かれ、その部分がインキ受容部となる。また、このように処理された刷版を積み重ねて保管する場合には、刷版を保護するために合紙を挿入し挟んでおくことが好ましい。以上のような現像処理、又はそれに続く水洗、乾燥処理は、自動処理機で行うことができる。このような自動処理機の好ましいものは、特開

平2-220061号公報に記載されている。また、本発明の水なし平版は接着層をシリコーンゴム層表面に張り合わせた後に、接着層を剥離することにより現像することも可能である。接着層は、シリコーンゴム層の表面に密着できる公知のものがいずれも使用できる。これらの接着層を可撓性支持体に設けたものが市販されており。例えば、住友スリーエム社の「スコッチテープ#851A」の商品名で市販されている。

## 【0028】

【実施例】本発明を実施例によりさらに詳細に説明す

・カーボンブラック (#40 三菱カーボン(株)製)	5.0 g
・クリスピオン3006LV (大日本インキ化学工業(株)製ポリウレタン)	5.0 g
・ソルスバースS27000 (ICI社製)	0.4 g
・テトラヒドロフラン	45 g
・ガラスビーズ	160 g

【0029】(光熱交換層の形成)前記のゼラチン下塗りポリエチレンテレフタレート上に、下記の塗布液を乾

・上記のカーボンブラック分散液	55 g
・ニトロセルロース (n-プロパノール30%含有)	4.2 g
・キシリレンジアミン1モル/グリシジルメタクリレート4モル の付加物	2.0 g
・エチルミニヒラーズケトン	0.2 g
・テトラヒドロフラン	45 g

(シリコーンゴム層の形成)下記の塗布液を前記光熱交換層上に塗布し、加熱(110°C、1分)、乾燥するこ

・ $\alpha$ , $\omega$ -ジビニルポリジメチルシロキサン(重合度約700)	9.00 g
・ $(CH_3)_3-Si-O-(SiH(CH_3)-O)_8-Si(CH_3)_3$	0.60 g
・ポリジメチルシロキサン(重合度約8000)	0.50 g
・オレフィン-塩化白金酸	0.08 g
・抑制剤 [HC≡C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	0.07 g
・アイソパーG (エッソ化学(株)製	55 g

【0030】上記のようにして得られたシリコーンゴム層の表面に6μmのポリエチレンテレフタレートをラミネートした。その後、高圧水銀ランプ(出力100W/cm)で露光して本発明の水なし平版を得た。得られた水なし平版のカバーフィルムを剥離した後に、波長1064nm、ビーム径100μm(1/e<sup>2</sup>)の半導体励起YAGレーザーを用いて連続線の書き込みを行った。記録エネルギーは0.75J/cm<sup>2</sup>とした。その後、イソプロパノールを含ませた現像用パッドで版面拭き、レーザー照射部のシリコーンゴム層を除去した。一方、レーザー未照射部のシリコーン層は除去されずに水なし平版表面に保持され、シャープなエッジのシリコーン画像が形成できた。また、水なし平版を版面上パワー110mW、波長825nm、ビーム径10μm(1/e<sup>2</sup>)の半導体レーザーを用いて、主操作速度6m/sにて書き込みを行った。レーザー記録感度は250mJ

- ・線状ポリエスチル樹脂
- ・ニトロセルロース

る。ただし、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

## 実施例1

(支持体)厚さ175μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上にプライマー層として、乾燥膜厚0.2μmとなるようにゼラチン下塗り層を形成した。

(カーボンブラック分散液の作成)下記の混合液をペイントシェーカーにて30分間分散した後、ガラスビーズをろ別してカーボンブラック分散液を作成した。

・カーボンブラック (#40 三菱カーボン(株)製)	5.0 g
・クリスピオン3006LV (大日本インキ化学工業(株)製ポリウレタン)	5.0 g
・ソルスバースS27000 (ICI社製)	0.4 g
・テトラヒドロフラン	45 g
・ガラスビーズ	160 g

【0029】(光熱交換層の形成)前記のゼラチン下塗りポリエチレンテレフタレート上に、下記の塗布液を乾

・上記のカーボンブラック分散液	55 g
・ニトロセルロース (n-プロパノール30%含有)	4.2 g
・キシリレンジアミン1モル/グリシジルメタクリレート4モル の付加物	2.0 g
・エチルミニヒラーズケトン	0.2 g
・テトラヒドロフラン	45 g

(シリコーンゴム層の形成)下記の塗布液を前記光熱交換層上に塗布し、加熱(110°C、1分)、乾燥するこ

・ $\alpha$ , $\omega$ -ジビニルポリジメチルシロキサン(重合度約700)	9.00 g
・ $(CH_3)_3-Si-O-(SiH(CH_3)-O)_8-Si(CH_3)_3$	0.60 g
・ポリジメチルシロキサン(重合度約8000)	0.50 g
・オレフィン-塩化白金酸	0.08 g
・抑制剤 [HC≡C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	0.07 g
・アイソパーG (エッソ化学(株)製	55 g

とにより、乾燥膜厚2μmの付加型シリコーンゴム層を形成した。

## 【0031】比較例1

特公昭42-21879号公報の実施例3に記載の方法で下記の通り水なし平版を作成した。ポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記の塗布液を塗布し乾燥膜厚5μmの層を形成した。

・線状ポリエスチル樹脂	10 g
・ニトロセルロース	10 g

・カーボンブラック	10 g
・酢酸エチル	40 g
・メチルイソブチルケトン	40 g

次に、下記の塗布液を乾燥塗布量 1 g/m<sup>2</sup> となるよう に塗布した。

・シロテックス30 (不揮発分濃度 30%)	10 g
・冰酢酸	0.03 g
・シロテックス30用触媒	0.5 g
・キシレン	20 g

【0032】得られた塗布物を 150°C で 10 分加熱処理し硬化させた。書き込みレーザーのパワーを 2.4 J/cm<sup>2</sup> とする以外は実施例 1 と全く同様にして半導体励起 YAG レーザーにて書き込みを行ったところ、レーザー照射部のシリコーン層は、破壊され一部は版面から除去されているが、一部、特にエッジ部ではシリコーンは除去されきらず、版面上に残存した。この様に、レーザー照射のみでシリコーン層を破壊することはできるが、記録に必要なエネルギーが増大するばかりでなく、形成された水なし平版印刷版の画像エッジが不鮮明であり、これを印刷した時、印刷が進むにしたがってエッジ部のシリコーンが脱離するため、画像面積が増大してしまうなど種々の不都合を示した。また、実施例 1 と同様な耐傷性の評価を行ったが、印刷において傷つけた部分にインキが着肉し、汚れとなつた。

### 【0033】比較例 2

実施例 1 で用いた水なし平版の光熱変換層の光重合性モノマーと光重合開始剤を除いた以外同様に作成した水な

・サンブレン IB1700D (三洋化成(株)製ポリウレタン)	10 g
・P-ジアゾジフェニルアミンとパラホルムアルデヒドとの 縮合物のヘキサフルオロリン酸塩	0.1 g
・ディフェンサーMCF323 (大日本インキ化学工業(株)製、界面活性剤)	0.03 g
・プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	50 g
・乳酸メチル	20 g
・純水	1 g

その後、ネアーク社製 FT261V UDNS ULTRA-PLUS FLIPTO P PLATE MAKER 真空露光機を用いて、20 カウント露光した。

### 【0035】(光熱変換層の形成作成) 下記の混合液を

・カーボンブラック (#MA100	三菱カーボン(株)製)	5.0 g
・ニグロシン		2.0 g
・ニッポラン2304 (日本ポリウレタン社製ポリウレタン)		5.0 g
・ソルスパースS20000 (ICI社製)		0.27 g
・ソルスパースS12000 (ICI社製)		0.22 g
・ニトロセルロース (n-ブロパノール30%含有)		7.2 g
・A-1000 (親中村化学製アクリレートモノマー)		0.5 g
・キシリレンジアミン1モル/グリシジルメタクリレート4モル の付加物		1.0 g
・エチルミヒラーズケトン		0.15 g
・2-エチルチオキサントン		0.05 g
・テトラヒドロフラン		100 g

し平版を実施例 1 と全く同様にして、半導体励起 YAG レーザーにて書き込みしたのち、イソブロパノールを含ませた現像用バッドで版面拭き、レーザー照射部のシリコーンゴム層を除去した。しかし、記録画像としては形成された水なし平版印刷版の画像エッジが不鮮明であり、これを印刷した時、印刷が進むにしたがってエッジ部のシリコーンが脱離するため、画像面積が増大してしまうなど種々の不都合を示した。また、200 線の網点形成を行ったところ網点面積率 4% から 96% までしか形成されず、フリンジの残る網点形状であった。また、実施例 1 と同様な耐傷性の評価を行ったが、印刷において傷つけた部分にインキが着肉し、汚れとなつた。

### 【0034】実施例 2

(支持体) 厚さ 0.24 mm のアルミニウム支持体上に、下記組成の塗布液を乾燥膜厚 1 μm となるように塗布し、加熱 (100°C、1 分)、乾燥してプライマー層を形成した。

ペイントシェーカーにて 30 分間分散した後、ガラスピーズをろ別して光熱変換層塗布液を作成した。前記のプライマー層上に、この塗布液を乾燥膜厚 2 μm となるように塗布し光熱変換層を形成した。

## ・ガラスピーズ

【0036】(シリコーンゴム層の形成)下記の塗布液を前記光る熱変換層上に、加熱(110°C、1分)、乾

## ・両末端に水酸基を有するジメチルポリシロキサン(重合度700)

- ・メチルトリアセトキシシラン
- ・3-アミノプロピルトリメトキシシラン
- ・ジブチル錫ジオクタエート
- ・アイソパーG(エッソ化学(株)製)

160g

9.00g
0.3g
0.1g
0.2g
160g

上記のようにして得られたシリコーンゴム層の表面に6μmのポリエチレンテレフタレートをラミネートした。その後、高圧水銀ランプ(出力100W/cm)で露光して本発明の水なし平版を得た。

【0037】得られた水なし平版のカバーフィルムを剥離した後に、波長1064nm、ビーム径100μm(1/e<sup>2</sup>)の半導体励起YAGレーザーを用いて連続線の書き込みを行った。記録エネルギーは0.75J/cm<sup>2</sup>とした。その後、イソプロパノールを含ませた現像用パッドで版面拭き、レーザー照射部のシリコーンゴム層を除去した。一方、レーザー未照射部のシリコーン層は除去されずに水なし平版印刷版表面に保持され、シャープなエッジのシリコーン画像が形成できた。また、水なし平版を版面上パワー110mW、波長825nm、ビーム径10μm(1/e<sup>2</sup>)の半導体レーザーを用いて、主操作速度6m/秒にて書き込みを行い、同様の処理をしてレーザー照射部のシリコーンゴム層を除去した。レーザー記録感度は200mJ/cm<sup>2</sup>、解像力

燥することにより、乾燥膜厚2μmの結合型シリコーンゴム層を形成した。

## ・カーボンブラック(#40 三菱カーボン(株)製)

- ・ニグロシン
- ・ニッボラン2304(日本ポリウレタン社製ポリウレタン)
- ・ソルスパースS20000(ICI社製)
- ・ソルスパースS12000(ICI社製)
- ・ニトロセルロース(n-プロパノール30%含有)
- ・Sartomer 9035(Sartomer社製アクリレートモノマー)
- ・キシリレンジアミン1モル/グリシジルメタクリレート4モルの付加物
- ・エチルミヒラーズケトン
- ・2-エチルチオキサン
- ・テトラヒドロフラン
- ・ガラスピーズ

5.0g

2.0g

5.0g

0.27g

0.22g

2.5g

0.5g

1.0g

0.15g

0.05g

100g

160g

【0039】(シリコーンゴム層の形成)下記の塗布液を前記光熱交換層上に塗布し、加熱(110°C、1

分)、乾燥することにより、乾燥膜厚2μmの付加型シリコーンゴム層を形成した。

- ・ $\alpha$ ,  $\omega$ -ジビニルポリジメチルシロキサン(重合度約700) 9.00g
- ・ $(CH_3)_3-Si-O-(SiH(CH_3)-O)_8-Si(CH_3)_3$  0.60g
- ・ポリジメチルシロキサン(重合度約8000) 0.50g
- ・オレフィン-塩化白金酸 0.08g
- ・抑制剤 [HC≡C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 0.07g
- ・アイソパーG(エッソ化学(株)製) 55g

上記のようにして得られたシリコーンゴム層の表面に6μmのポリエチレンテレフタレートをラミネートした。

その後、ESI(Energy Science Inc.)社製の電子照射装置を用いて150KVの加速電圧で2Mradの電子線を

照射し、本発明の水なし平版を得た。

【0040】得られた水なし平版のカバーフィルムを剥離した後に、波長1064nm、ビーム径100 $\mu$ m ( $1/e^2$ )の半導体励起YAGレーザーを用いて連続線の書き込みを行った。記録エネルギーは0.75J/cm<sup>2</sup>とした。その後、スコッチテープ#851A(住友スリーエム社製)をシリコーンゴム層表面に張り合わせた後剥離して、レーザー照射部のシリコーンゴム層を除去した。一方、レーザー未照射部のシリコーン層は除去されずに水なし平版印刷版表面に保持され、シャープなエッジのシリコーン画像が形成できた。また、水なし平版を版面上パワー110mW、波長825nm、ビーム径10 $\mu$ m ( $1/e^2$ )の半導体レーザーを用いて、主操作速度6m/秒にて書き込みを行い、同様の処理をしてレーザー照射部のシリコーンゴム層を除去した。レ

ーザー記録感度は200mJ/cm<sup>2</sup>、解像力は7 $\mu$ mでシャープなエッジの水なし平版印刷版が形成された。この記録条件にて、200線の網点形成を行ったところ網点面積率2%から98%までが版上に形成できた。また、得られた水なし平版印刷版の非画像部をHEIDON(新東化学(株)製)で、0.25ミリのサファイア針で100gの荷重をかけてラインを書き、シリコーンゴム層の耐傷性を評価した。このようにして形成された水なし平版印刷版を、印刷機を用いて印刷したところ2万枚の汚れのない良好な印刷物が得られた。

#### 【0041】

【発明の効果】本発明の水なし平版は、レーザー光によるヒートモード記録が可能であり、画像再現性および耐傷性に優れる。

---

#### フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

G 03 F 7/028

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 F 7/028

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**